

1c872 U.S. PTO
09/829014
04/10/01



**Europäisches
Patentamt**

**Eur pean
Patent Office**

**Office eur péen
des brevets**

JC872 U.S. PTO
09/829014



Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterla-
gen stimmen mit der
ursprünglich eingereichten
Fassung der auf dem näch-
sten Blatt bezeichneten
europäischen Patentanmel-
dung überein.

The attached documents
are exact copies of the
European patent application
described on the following
page, as originally filed.

Les documents fixés à
cette attestation sont
conformes à la version
initialement déposée de
la demande de brevet
européen spécifiée à la
page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

00107817.9

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

I.L.C. HATTEN-HECKMAN

DEN HAAG, DEN
THE HAGUE, 24/10/00
LA HAYE, LE



Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

Blatt 2 der Bescheinigung
Sheet 2 of the certificate
Page 2 de l'attestation

Anmeldung Nr.:
Application no.: 00107817.9
Demande n°:

Anmeldetag:
Date of filing: 12/04/00
Date de dépôt:

Anmelder:
Applicant(s):
Demandeur(s):
Degussa-Hüls Aktiengesellschaft
60287 Frankfurt am Main
GERMANY

Bezeichnung der Erfindung:
Title of the invention:
Titre de l'invention:
Dispersionen

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed / Priorité(s) revendiquée(s)

Staat:
State:
Pays:

Tag:
Date:
Date:

Aktenzeichen:
File no.
Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation:
International Patent classification:
Classification internationale des brevets:
C01B33/14

Am Anmeldetag benannte Vertragsstaaten:
Contracting states designated at date of filing: AT/BE/CH/CY/DE/DK/ES/FI/FR/GB/GR/IE/IT/LI/LU/MC/NL/PT/SE
Etats contractants désignés lors du dépôt:

Bemerkungen:
Remarks:
Remarques:

12 April 2000

Dispersionen

Die Erfindung betrifft Dispersionen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung bei der Herstellung von Streichfarben zur Herstellung von Inkjet-Medien.

- 5 Es ist bekannt aus pyrogen hergestellten Oxiden Dispersionen beispielsweise auf wässriger Basis herzustellen. Aus diesen wässrigen Dispersionen lassen sich beispielsweise Streichfarben herstellen, die auf Papier oder Folie aufgebracht werden. Die beschichteten Folien
10 können dann mit einem Inkjet-Drucker bedruckt werden. Dabei ist es ein Ziel möglichst hochgefüllte Dispersionen (hoher Feststoffgehalt) bei niedriger Viskosität zu erhalten.

Gegenstand der Erfindung sind:

- 15 Dispersionen, welche dadurch gekennzeichnet sind, dass sie aus einer flüssigen Phase, vorzugsweise Wasser und einer festen Phase bestehen, wobei die feste Phase aus einem mittels Aerosol dotierten pyrogenen Oxid besteht, dessen BET-Oberfläche zwischen 5 und 600 m²/g liegt, die
20 Basiskomponente des pyrogenen Oxids eine nach der Art der Flammenhydrolyse oder Flammenoxidation hergestellte Kieselsäure ist, die mit einer oder mehreren Dotierungskomponenten - vorzugsweise einem Aluminiumoxid nach der Art der Aerosolaufbringung dotiert worden ist,
25 wobei die Dotierungsmenge zwischen 1 und 200 000 ppm liegt und die Aufbringung der Dotierungskomponente(n) über ein Salz oder eine Salzmischung der Dotierkomponente(n) erfolgt, und die feste Phase in der Dispersion ein Gewichtsanteil zwischen 0,001 und 80 Gewichtsprozent hat.
- 30 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemässen Dispersionen, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass in eine Flüssigkeit, vorzugsweise Wasser, ein mittels Aerosol dotiertes

pyrogenes Oxid in einem Gewichtsverhältnis zwischen 0,001 und 80 Gewichtsprozent eingebracht wird, und diese Dispersion dann einem Vermahlungsschritt unterzogen wird, wobei die Vermahlung selbst mittels einer Kugel- oder
5 Perlmühle oder einer Hochdruckmühle oder einer anderen bekannten Mühle, vorzugsweise mittels eines Dispergiersystems nach dem Rotor-Stator-Prinzip (Ultra-Turrax) erfolgen kann.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung
10 der erfindungsgemässen Dispersionen zur Herstellung von Streichfarben insbesondere für Inkjet-Papiere oder Inkjet-Folien oder sonstigen Inkjet-Materialien, als keramischer Grundstoff, in der Elektroindustrie, als Poliermittel (CMP-Anwendungen), in der Kosmetikindustrie, in der Silikon- und
15 Kautschukindustrie, zur Einstellung der Rheologie von flüssigen Systemen, als Ausgangsstoff zur Herstellung von Glas oder Glasbeschichtungen oder Schmelztiegeln, in der Dentalindustrie, in der pharmazeutischen Industrie, bei PET-Film-Anwendungen, als Ausgangsstoff zur Herstellung von
20 Filterkeramiken oder Filtern, als Rostschutzmittel, in Tinten und Batterieseparatoren.

Der Vorteil der Verwendung der erfindungsgemässen, hochgefüllten und niedrigviskosen Dispersionen bei der Papierherstellung (das heißt bei der Herstellung von
25 Streichfarben zur Beschichtung von Papieren und anderen Medien) liegt darin begründet, dass bei dem Trocknungsschritt nach dem Aufbringen der Dispersion (Streichfarbe) entsprechend weniger Wasser verdampft werden muss. Hierdurch ergibt sich eine deutliche
30 Energieeinsparung.

Beispiele

Aus der EP 850 876 sind pyrogene Oxide bekannt, die auf der Basis Siliziumdioxid mit einer oder mehreren Komponenten dotiert worden sind, wobei die Dotierung durch die Zugabe

eines Aerosols in der Flamme erfolgt. Entsprechend dem dort beschriebenen Verfahren wird eine pyrogene mit Aluminiumoxid dotierte Kieselsäure hergestellt. Aus dieser dotierten pyrogenen Kieselsäure wird eine hochgefüllte wässrige Dispersion hergestellt, die eine niedrige Viskosität aufweist. Aus dieser wässrigen Dispersion werden durch Hinzufügen weiterer Komponenten Streichfarben hergestellt, die auf eine Folie aufgebracht und mit einem Tintenstrahldrucker bedruckt werden. Die so hergestellten Folien weisen eine exzellente Druckqualität auf.

Beispiel 1: Herstellung eines mittels Aerosol dotierten pyrogenen Siliziumoxides.

In einer Brenneranordnung, wie sie in der EP 0 850 876 beschrieben ist, wird gemäß dem dortigen Beispiel 2 ein dotiertes pyrogen hergestelltes Siliziumdioxid hergestellt.

Es werden 85 kg/h SiCl_4 verdampft und mit 51 Nm^3/h Wasserstoff und mit 70 Nm^3/h eines Stickstoff-Sauerstoffgemisches (mit 35 Vol.% O_2 , Rest N_2) gemischt und in das Zentralrohr des Brenners eingespeist. Das Gasgemisch strömt aus einer Düse und brennt in eine wassergekühlte Brennkammer.

Aus der Manteldüse, die die Zentraldüse umgibt, strömen zur Vermeidung von Anbackungen 4 Nm^3/h (Mantel-)Wasserstoff. In den Brennerraum werden zusätzlich 70 Nm^3/h Sekundärluft zugegeben.

Aus einem im Zentralrohr befindlichen Axialrohr strömt ein Aerosol in das Zentralrohr. Das Aerosol ist ein Aluminiumchloridaerosol, das durch Zerstäubung mittels einer Zweistoffdüse aus einer 15-prozentigen wässrigen AlCl_3 -Lösung erzeugt wird. Es wird ein Aerosolstrom von 1 kg/h (wässrige Salzlösung) erzeugt, wobei ein Traggasstrom von 16 Nm^3/h Luft das Aerosol durch eine Heizstrecke befördert und wo es dabei erwärmt wird. Das Luft-

Aerosolgasgemisch tritt dann mit ca. 180 °C aus dem Axialrohr in das Zentralrohr ein.

Das Aerosol wird gemeinsam mit dem Luft/SiCl₄-Gemisch verbrannt. Die Reaktionsgase und die entstandene mit
5 Aluminiumoxid dotierte pyrogen hergestellte Kieselsäure werden in bekannter Weise durch Anlegen eines Unterdrucks durch ein Kühlsystem gesaugt und dabei abgekühlt. In einem Filter oder Zyklon wird der Feststoff (das dotierte pyrogene Oxid) vom Gasstrom abgetrennt.

10 Die dotierte pyrogen hergestellte Kieselsäure fällt als weißes feinteiliges Pulver an. Durch Behandeln mit wasserdampfhaltiger Luft bei erhöhter Temperatur werden anhaftende Salzsäurereste entfernt.

Das erhaltene mittels Aerosol dotierte pyrogene
15 Siliziumdioxid weist die folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten auf:

BET: 60 m²/g

pH (4%-wäßr. Dis.): 3,9

Stampfdichte: 142 g/l

20 Chloridgehalt: 180 ppm

Al₂O₃-Gehalt 0,19 Gew.-%

DBP-Absorption: 73 g/100 g

(DBP: Dibutylphtalat)

Mit dem dotierten pyrogenen Oxid wird eine wässrige
25 Dispersion hergestellt. Die kommerziell erhältlichen Aerosile (pyrogen hergestellte Kieselsäure) der Degussa-Hüls-AG /Frankfurt OX 50 und Aerosil 90 werden als Vergleichsbeispiele herangezogen.

Tabelle 1 gibt die Kenndaten der Oxide wieder:

Tabelle 1:

Physikalisch chemische Kenndaten des dotierten pyrogenen Oxids gemäß Beispiel 1 und Vergleichsbeispiele

	Dotiertes pyrogenes Oxid gem Bsp. 1	OX 50	Aerosil 90
BET m^2/g	60	50	90
pH (4%-wässrige Disp.)	3,9	3,8 -4,8	3,7 -4,7
Stampfdichte g/l	142	130	80
Chloridgehalt ppm	180	< 250	< 250
Al_2O_3 -Gehalt Gew.-%	0,19	<0,08	0,05
SiO_2 -Gehalt Gew.-%	99,8	>99,8	>99,8

- 5 Mit diesen drei unterschiedlichen pyrogenen Oxiden wird eine wässrige Dispersion hergestellt.

Dies geschieht unter Verwendung eines Rotor-Stator-Systems (Ultra-Turrax) bei einer Dispersionszeit von 30 Minuten in einem doppelwandigen Gefäß (mit Wasserkühlung). Es wird

- 10 versucht eine (bezogen auf den Feststoff) 40-prozentige Dispersion ($w = 0,40$) herzustellen. Grundsätzlich kann die Herstellung dieser Dispersion aber auch durch andere Dispergieraggregate wie zum Beispiel Kugel- oder Perlmühlen oder unterschiedliche Arten von Strahl- oder
- 15 Hochdruckmühlen (gegeneinander gerichtete Flüssigkeitsstrahlen) erfolgen.

Dabei zeigt sich, dass es mit diesem System nicht möglich ist, mit dem Aerosil 90 eine 40-prozentige Dispersion zu erzeugen, da das System zu hochviskos wird.

Die Viskosität der so hergestellten Dispersionen (dotiertes Oxid und Aerosil OX 50) wird nach 2 h mit einem Brookfield-Viskosimeter gemessen.

Tabelle: 2

5 Viskosität der 40-prozentigen wässrigen Dispersion

	Dotiertes pyrogenes Oxid gem Beispiel 1	OX 50	Aerosil 90: Mit Ultra-Turrax keine Herstellung einer 40- prozentigen Dispersion möglich
5 UPM	2420	2320	> 10.000
10 UPM	1520	1320	
20 UPM	970	745	
50 UPM	554	372	
100 UPM	370	256	

UPM = Umdrehungen pro Minute des Brookfield-Viskosimeters

Aus diesen 40-prozentigen wässrigen Dispersionen werden Inkjet-Streichfarben hergestellt.

Rezeptur zur Herstellung einer Inkjet-Streichfarbe:

10 Es werden 2 Dispersionen A und B hergestellt.

Dispersion A ist eine 40-prozentige ($w = 0,40$) wässrige Dispersion, die das pyrogene Oxid (beziehungsweise das dotierte pyrogene Oxid) enthält. Diese wird durch 30 minütiges Dispergieren des pyrogenen Oxids oder des dotierten Oxids mit einem Ultra-Turrax-System in einem wassergekühlten Doppelmantelsystem hergestellt.

15

Dispersion B ist eine (bezogen auf PVA) 10-prozentige wässrige Dispersion von Polyvinylalkohol (Feststoff, Abkürzung PVA) Mowiol 26-88 der Fa. Clariant.

Die beiden Dispersionen A und B werden innerhalb von 10 Minuten unter Rühren bei 500 UPM mit einer Dissolver-Scheibe zu einer Dispersion C zusammengefügt.

Die Dispersionen A und B werden so gemischt, dass sich in
5 der späteren Dispersion C ein Massenverhältnis von 100:20 von Aerosil (beziehungsweise dotiertes pyrogenes Oxid) zu PVA ergibt. Im Falle einer 40-prozentigen Dispersion A wird diese mit der Dispersion B im Gewichtsverhältnis 1,25:1
10 gemischt um das Massenverhältnis (100:20 der Feststoffe) zu erzielen. Weiterhin wird (falls erforderlich) so viel Wasser zugefügt, dass sich eine - bezogen auf die Summe der Feststoffe (pyrogenes Oxid + PVA) - 24-prozentige Dispersion C ergibt.

Die Viskosität dieser Dispersion C, der Ink-Jet
15 Streichfarbe, wird nach 24 h mittels eines Brookfield-Viskosimeters gemessen.

Tabelle 3:

Viskosität der Streichfarbe gemessen nach 24 h:

	Dotiertes Oxid gem. Beispiel 1	OX 50	Aerosil 90
Feststoffgehalt der Streichfarbe (pyrogenes Oxid + PVA) Gew.-%	24	24	22,5
Viskosität [mPas] bei 100 UPM	3244	685	3352

20 (Anmerkung: Im Falle der Herstellung der Streichfarbe von Aerosil 90 wird von einer 30-prozentigen wässrigen Dispersion ausgegangen.)

Diese Streichfarben werden mit Hilfe eines profilierten Rakelstabes auf eine unbehandelte Polyesterfolie (Dicke 100 Mikrometern) aufgetragen. Die Nassfilmdicke der Streichfarbe beträgt 120 Mikrometer. Die Beschichtung wird
5 bei 105 °C für 8 Minuten getrocknet.

Die Folie mit der aufgetragenen Beschichtung wird auf einem Epson Stylus Colour 800 mit höchster Auflösung bedruckt.

Tabelle 4:

Bewertung des Druckergebnisses:

Bewertete Eigenschaft	Dotiertes pyrogenes Oxid gem. Beispiel 1		OX 50		Aerosil 90	
	Bewertung	Note	Bewertung	Note	Bewertung	Note
Farbintensität	gut	2	ausreichend	4	befriedigend	3
Auflösung	sehr gut	1	befriedigend	3	gut	2
Farbverlauf (Bleeding)	Kein Bleeding	1	Bleeding deutlich ausgeprägt	4	geringes Bleeding	2,5
Trocknungszeit	sehr kurz	1	kurz	2,5	sehr kurz	1
Haftung auf Folie	gut	2	gut	2	mangelhaft	5
Durchschnitt	sehr gut bis gut	1,4	befriedigend	3,1	befriedigend	2,7

10 Beste Note 1, schlechteste Note 6:

In der Summe aller Eigenschaften der Beschichtungen, insbesondere hinsichtlich der Druckqualität, zeigt die aus dem dotierten Oxid hergestellte wässrige Dispersion beziehungsweise die daraus hergestellte Streichfarbe

beziehungsweise die daraus wieder erzeugte Beschichtung die mit Abstand besten Ergebnisse bei der Bedruckung mit einem Inkjet-Drucker bei sehr geringer Trockenzeit.

Die Viskosität der wässrigen Dispersion des dotierten Oxides ist deutlich geringer als die einer nach dem gleichen Verfahren hergestellten Dispersion von Aerosil 90, bei der sich beispielsweise mit diesem Dispergiervverfahren keine 40-prozentige wässrige Dispersion herstellen läßt.

Mit dem Aerosil OX 50, das eine mit dem dotierten Oxid vergleichbare BET-Oberfläche hat, läßt sich zwar eine wässrige Dispersion herstellen, die ähnliche Viskositäten wie diejenige des dotierten Oxides aufweist, allerdings ist die Druckqualität der daraus hergestellten Schicht (über die daraus zuvor hergestellte Streichfarbe) von nicht akzeptabler Qualität.

Mit der erfindungsgemäßen Dispersion ist es möglich auch einen hohen Feststoffgehalt der Streichfarbe zu erhalten, was bedeutet, dass man beim Trocknen der Beschichtung deutlich weniger Energie aufwenden muss.

Vergleicht man die Ergebnisse der Streichfarben gemäß der Tabelle 4, so stellt man eindeutig fest, dass das dotierte Oxid über die daraus hergestellte Dispersion die mit Abstand besten Druckergebnisse liefert. Auch die Haftung der Streichfarbe, die aus der erfindungsgemäßen wässrigen Dispersion hergestellt wurde, ist auf Folie sehr gut.

Dispersionen mit dem Aerosil OX 50 haben zwar auch eine relativ geringe Viskosität, aber die Druckqualität daraus hergestellter Streichfarben, beziehungsweise Beschichtungen ist nicht akzeptabel.

Patentansprüche

1. Dispersionen, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus einer flüssigen Phase, vorzugsweise Wasser und einer festen Phase bestehen, wobei die feste Phase aus einem mittels
5 Aerosol dotierten pyrogenen Oxid besteht, dessen BET-Oberfläche zwischen 5 und 600 m²/g liegt, die Basiskomponente des pyrogenen Oxids eine nach der Art der Flammenhydrolyse oder Flammenoxidation hergestellte Kieselsäure ist, die mit einer oder mehreren
10 Dotierungskomponenten - vorzugsweise einem Aluminiumoxid nach der Art der Aerosolaufbringung dotiert worden ist, wobei die Dotierungsmenge zwischen 1 und 200 000 ppm liegt und die Aufbringung der Dotierungskomponente(n) über ein Salz oder eine Salzmischung der
15 Dotierkomponente(n) erfolgt, und die feste Phase in der Dispersion ein Gewichtsanteil zwischen 0,001 und 80 Gewichtsprozent hat.
2. Verfahren zur Herstellung der Dispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in eine Flüssigkeit,
20 vorzugsweise Wasser ein mittels Aerosol dotiertes pyrogenes Oxid in einem Gewichtsverhältnis zwischen 0,001 und 80 Gewichtsprozent eingebracht wird, und diese Dispersion dann einem Vermahlungsschritt unterzogen wird, wobei die Vermahlung selbst mittels einer Kugel-
25 oder Perlmühle oder einer Hochdruckmühle oder einer anderen bekannten Mühle, vorzugsweise mittels eines Dispergiersystems nach dem Rotor-Stator-Prinzip (Ultra-Turrax) erfolgen kann.
3. Verwendung der Dispersionen nach Anspruch 1 zur
30 Herstellung von Streichfarben insbesondere für Inkjet-Papiere oder Inkjet-Folien oder sonstigen Inkjet-Materialien, als keramischer Grundstoff, in der Elektronikindustrie, als Poliermittel (CMP-Anwendungen), in der Kosmetikindustrie, in der Silikon- und
35 Kautschukindustrie, zur Einstellung der Rheologie, zur

Herstellung von Glas oder Glasbeschichtungen oder
Schmelzriegeln, in der Dentalindustrie, in der
pharmazeutischen Industrie, bei PET-Film-Anwendungen,
als Ausgangsstoff zur Herstellung von Filterkeramiken
5 oder Filtern, als Rostschutzmittel, in Tinten und
Batterieseparatoren.

Zusammenfassung

Dispersionen

Dispersionen von mittels Aerosol dotierten pyrogenen Oxiden werden hergestellt, indem man das Oxid mit dem

5 Suspendiermittel vermischt und vermahlt.

Die Dispersionen können zur Herstellung von Inkjet-Papier verwendet werden.